

# CERAMIC COLOR COMPOSITION FOR VEHICLE WINDOW GLASS AND PRODUCTION OF WINDOW GLASS USING THE COMPOSITION

**Publication number:** JP6183784

**Publication date:** 1994-07-05

**Inventor:** HAYAKAWA MASANORI; ONISHI KEIJI

**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD

**Classification:**

**- International:** C03C8/14; C03C8/16; C03C17/02; C03C8/00; C03C17/02; (IPC1-7): C03C17/04; B60J1/00; C03B23/03; C03C8/12; C03C17/22

**- european:** C03C8/14; C03C8/16; C03C17/02

**Application number:** JP19920340635 19921221

**Priority number(s):** JP19920340635 19921221

**Also published as:**



E P0603830 (A2)



US 5421877 (A1)



E P0603830 (A3)



E P0603830 (B1)

**Report a data error here**

## Abstract of JP6183784

**PURPOSE:** To obtain a high-grade composition having an optional color tone, excellent remarkably in releasability and with the workability and yield sufficiently and surely improved even in press forming such as deep bending. **CONSTITUTION:** A paste consisting of A pts.wt. of a coloring inorg. pigment, B pts.wt. of a low-m.p. glass frit, resin and oil components is applied on a sheet glass and baked to obtain a ceramic color composition for the vehicle window glass. In this case, the coloring inorg. pigment contains  $\geq 1$  kind of inorg. pigment or and 1 kind of filler, the content of the pigment in (A+B) is controlled to 8-40wt.%, the content of the pigment having 2-50 $\mu$ m grain diameter in the pigment is adjusted to 3-15wt.% of (A+B), and the content of the pigment having 0.1-1.5 $\mu$ m grain diameter is controlled to 5-25wt.% of (A+B).

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-183784

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月 5 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/04	A	7003-4 G		
B 6 0 J 1/00	Z	7447-3 D		
C 0 3 B 23/03		9041-4 G		
C 0 3 C 8/12				
17/22		7003-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-340635

(22)出願日 平成 4 年(1992)12月21日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 早川 方憲

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社テクニカルセンター内

(72)発明者 大西 恵司

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社テクニカルセンター内

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 車輛窓ガラス用セラミックカラー組成物及びそれを用いた車輛窓ガラスの製法

(57)【要約】

【構成】着色用無機顔料がA重量部、低融点ガラスフリットがB重量部、樹脂分及びオイル分から成るペーストを板ガラスに塗布、焼成した車輛窓ガラス用セラミックカラー組成物において、着色用無機顔料が1種以上の無機顔料又はこれと1種以上のフィラーを含有し、着色用無機顔料の割合が(A+B)に対し8~40wt%であり、しかも着色用無機顔料A重量部中、粒径が2~50 $\mu$ mであるものの割合が(A+B)に対し3~15wt%で、かつ粒径が0.1~1.5 $\mu$ mであるものの割合が(A+B)に対し5~25wt%である車輛窓ガラス用セラミックカラー組成物。並びにそれを用いた車輛窓ガラスの製法。

【効果】離型性が格段に優れるものとでき、深曲げ等のプレス成型においても充分確実で安定して作業性および歩留りを向上することができ、しかも高品位でかつ任意の色調を自在に容易に得られ、車輛窓ガラス用としてことに有用。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 着色用無機顔料がA重量部、低融点ガラスフリットがB重量部、樹脂分およびオイル分から成るペーストを板ガラスに塗布、焼成した車両窓ガラス用セラミックカラー組成物において、前記着色用無機顔料が1種以上の無機顔料または1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有し、前記着色用無機顔料の割合が(A+B)に対し8~40wt%であり、しかも前記着色用無機顔料A重量部中、粒径が2~50 $\mu$ mであるものの割合が(A+B)に対し3~15wt%であり、かつ粒径が0.1~1.5 $\mu$ mであるものの割合が(A+B)に対し5~25wt%であることを特徴とする車両窓ガラス用セラミックカラー組成物。

**【請求項2】** 前記着色用無機顔料中の粒径が2~50 $\mu$ mであるものが、少なくとも酸化銅、酸化クロム、硫酸バリウムのうちの1種以上であることを特徴とする請求項1記載の車両窓ガラス用セラミックカラー組成物。

**【請求項3】** 板ガラスに塗布、焼成することとなる着色用無機顔料がA重量部と低融点ガラスフリットがB重量部を少なくとも含む車両窓ガラス用セラミックカラー組成物が、前記着色用無機顔料が1種以上の無機顔料または1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有し、前記着色用無機顔料の割合が(A+B)に対し8~40wt%であり、しかも前記着色用無機顔料A重量部中、粒径が2~50 $\mu$ mであるものの割合が(A+B)に対し3~15wt%であり、かつ粒径が0.1~1.5 $\mu$ mであるものの割合が(A+B)に対し5~25wt%からなる、前記着色用無機顔料、前記低融点ガラスフリット、樹脂分およびオイル分から成る車両窓ガラス用セラミックカラーペーストを、板ガラスの所定部位に印刷した後乾燥し、次いで曲げ加工温度に加熱し焼成するとともに、曲げ加工をするようにしたことを特徴とする車両窓ガラスの製法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、車両窓ガラス用セラミックカラー組成物およびそれを用いた車両窓ガラスの製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術とその問題点】** 従来から、自動車窓ガラス周辺部あるいは中央部ならびにその近傍に、セラミックカラー組成物となるペーストを、スクリーン印刷でもって被覆層を形成し乾燥後、曲げ加工工程にて焼き付ける、所謂自動車窓ガラス用セラミックカラーペーストが普及している。

**【0003】** 該セラミックカラーペーストは、ガラス板状体周辺部等に被覆し焼き付けることにより、セラミックカラー組成物が着色不透明層を形成し、例えばウレタンシーラント等接着剤の紫外線による劣化防止、あるいは熱線用端子等が外部から見えなようにする隠蔽機能

等を目的として用いられるものである。

**【0004】** そこで、本用途の組成物としては、大別して非晶質ガラスをベースとしたもの、あるいは結晶化タイプをベースとしたものに、種々の耐熱性着色顔料を混ぜたもの等が知られている。

**【0005】** 先ず、非晶質ガラスをベースとしたものとしては例えば、特開昭55-62824号公報に記載されたガラス表面焼付用着色塗料があり、着色用無機顔料A重量部と、低融点ガラスよりなるガラス粉末B重量部との混合体を粘度調節用樹脂分およびオイル分からなるペーストに分散してなる塗料において、A/A+Bの割合を30乃至65%の範囲としたものが開示されている。

**【0006】** 一方、近年自動車用窓ガラスの曲げ加工法として、生産性および加工精度を向上することを目的とし各種プレス曲げ加工法が提案され移行されてきており、ガラスクロス等の耐熱布が設けられている雄雌両型でなるプレス型に、前記セラミックカラー組成物が付着し、所謂型離れ性が悪く、セラミックカラー組成物付着部自体の欠陥のみならず曲率の不均一等、生産性が低下する不具合が生じることがままあるようになってきており、例えば前記特開昭55-62824号公報に記載のガラス表面焼付用着色塗料では、上記事項には必ずしも充分安定して確実には対応し難いものであり、さらに例えば緻密性、水やシーライト等の不浸透性ならびに耐酸性等も充分優れるものとは言い難いものである。

**【0007】** また、該型離れ性の改善法としては、例えば前記セラミックカラー組成物の表面もしくは前記プレス型の表面に離型材を塗布する方法が知られており、該方法は工程数の増加および離型材のコスト増等を招くこととなるものである。

**【0008】** 次いで、結晶化タイプをベースとしたものとしては、曲げ加工温度域でガラス粉末中に多量の結晶を析出させることにより、離型性を良くする結晶化ガラス法がある。例えば、特開平3-285844号公報には、車両窓ガラスの製造法及びそれに使用するセラミックカラー組成物が記載され、無機成分が着色耐熱性顔料粉末5~30重量%と結晶化ガラス粉末70~95重量%と耐火物ファイバー粉末0~10重量%とから成り、結晶化ガラス粉末は重量%表示で、SiO<sub>2</sub>13~29、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~5、PbO 50~75、TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> 4~20、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~6、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~5、MgO+CaO+SrO+BaO 0~5、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~5、F 0~2からなる車両窓ガラスに焼付けるセラミックカラー組成物、ならびに結晶化するセラミックカラー組成物を板ガラスの所定部位に塗布し、次に500~620℃の温度で融着し、次いで600~700℃の温度で融着した該セラミックカラー組成物を結晶化し、次いで炉内に設けたプレス装置により曲げ加工する車両窓ガラスの製造法が開示されており、多量に析出する結晶、例えばチタン酸Pbあるいはケイ酸Pb等の色調が大きく影響を及ぼし易く、所期の目的とする色調が得難く、例えば真黒色

が灰色となる等になり易いものであり、さらに結晶が析出する温度が限定されるので、曲げ加工温度の自由度（温度域の幅）が小さくなるという制約があるものである。

【0009】さらにまた、他に例えば、特開平3-5337号公報には、板ガラスの曲げ加工方法が記載されており、セラミックカラーインクを塗布してなるプリント層が設けられた板ガラスをその軟化点付近まで加熱し、少なくともプリント層に対しては、ガラス繊維布材を介在させた曲げ型の型面を圧接することにより曲げ加工を施す板ガラスの曲げ加工方法において、プリント層は、粒径が $5\sim 60\mu\text{m}$ で、軟化点が $650^\circ\text{C}$ 以上である無機物を混練してなるセラミックカラーインクにより形成する方法であり、無機物の体積比率が $5\sim 50\%$ であり、また無機物が石英ゲル又はシリカゲルであることが開示されている等が知られている。

【0010】

【問題点を解決するための手段】本発明は、従来のかかる問題点に鑑みてなしたものであって、1種以上の無機顔料または該1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有する着色用無機顔料を、該着色用無機顔料と低融点ガラスフリットに対し特定した割合で含有させ、しかも該着色用無機顔料のうち2種類の異なる特定した粒径のものをそれぞれ特定した範囲に混合せしめて成るようなセラミックカラーペーストをガラス板に成膜、焼き付けることでセラミックカラー組成物を得るようにしたことにより、離型性を格段に向上でき、例えば深曲げあるいは複雑曲げ等特異なプレス成型においても離型性が良好であって、曲率への悪影響を防止して高精度で安定し、ガラスの破損の防止等を達成でき、例えば車内側における紫外線による接着剤等の劣化防止あるいは各種部品等の隠蔽、ならびに任意に所期の色調が容易に得られ、さらに耐熱性、美観の向上、さらには生産性および歩留り等の向上をもたらすものである、有用な車窓ガラス用セラミックカラー組成物及びそれを用いた車窓ガラスの製法を提供するものである。

【0011】すなわち、本発明は、着色用無機顔料がA重量部、低融点ガラスフリットがB重量部、樹脂分およびオイル分から成るペーストを板ガラスに塗布、焼成した車窓ガラス用セラミックカラー組成物において、前記着色用無機顔料が1種以上の無機顔料または1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有し、前記着色用無機顔料の割合が(A+B)に対し $8\sim 40\text{wt}\%$ であり、しかも前記着色用無機顔料A重量部中、粒径が $2\sim 50\mu\text{m}$ であるものの割合が(A+B)に対し $3\sim 15\text{wt}\%$ であり、かつ粒径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であるものの割合が(A+B)に対し $5\sim 25\text{wt}\%$ であることを特徴とする車窓ガラス用セラミックカラー組成物。

【0012】ならびに、前記着色用無機顔料中の粒径が $2\sim 50\mu\text{m}$ であるものが、少なくとも酸化銅、酸化クロ

ム、硫酸バリウムのうちの1種以上であることを特徴とする上述した車窓ガラス用セラミックカラー組成物。

【0013】さらに、板ガラスに塗布、焼成することとなる着色用無機顔料がA重量部と低融点ガラスフリットがB重量部を少なくとも含む車窓ガラス用セラミックカラー組成物が、前記着色用無機顔料が1種以上の無機顔料または1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有し、着色用無機顔料の割合が(A+B)に対し $8\sim 40\text{wt}\%$ であり、しかも前記着色用無機顔料A重量部中、粒径が $2\sim 50\mu\text{m}$ であるものの割合が(A+B)に対し $3\sim 15\text{wt}\%$ であり、かつ粒径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であるものの割合が(A+B)に対し $5\sim 25\text{wt}\%$ であるような構成となる、前記着色用無機顔料、前記低融点ガラスフリット、樹脂分およびオイル分から成る車窓ガラス用セラミックカラーペーストを、板ガラスの所定部位に印刷した後乾燥し、次いで炉内にプレス装置を備える曲げ加工炉において、曲げ加工温度に加熱し焼成するとともに、曲げ加工をするようにしたことを特徴とする車窓ガラスの製法をそれぞれ提供するものである。

【0014】ここで、前述したように、前記着色用無機顔料が1種以上の無機顔料または1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有することとしたのは、無機顔料としては例えば、黒色系色調がFe-Mn系スピネル、CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等を、茶色系色調がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を、青色系色調がCoO等を、緑色系色調がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を、白色系色調がTiO<sub>2</sub>、硫酸バリウム、さらに炭化珪素、ボロンナイトライト等を、灰色系色調が黒色系色調と白色系色調の混合等を用いることができる。

【0015】またフィラーとしては、セラミック層の焼け付き具合や膨張率等を調整する、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等の耐熱性フィラーを添加し用いることもでき、例えば該耐熱性フィラーの添加割合は、(A+B+耐熱性フィラーE重量部)に対し $0\sim 15\text{wt}\%$ 程度であり、1種以上の該無機顔料、好ましくは2種以上の該無機顔料、各1種以上の該無機顔料と該フィラーのように、これら単一種類または複数種類を適宜選択組み合わせで調製し、紫外線による劣化防止あるいは各種部品等の隠蔽、所期の色調、ならびに耐熱性、離型性、美観の向上、さらには曲率への悪影響への防止、ガラスの破損の防止等を達成するためである。なお該目的を達成できる無機顔料およびフィラーであれば如何なるものでもよいことは言うまでもない。なお例えば該フィラーのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合であれば、平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ 程度で、粒径の範囲としては約 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 程度である。

【0016】さらに、着色用無機顔料の割合が(A+B)に対し $8\sim 40\text{wt}\%$ であるものとしたのは、 $8\text{wt}\%$ 未満であれば顔料が少ないことにより、充分目的とする色調を発現せしめることが困難となり、 $40\text{wt}\%$ を超えるとセラミック層がポーラスとなり、水やシーラントが浸透しやすく、また耐酸性が悪くなるという不具合を生じる

ためである。

【0017】さらにまた、前記着色用無機顔料A重量部中、粒径が $2\sim 50\mu\text{m}$ であるものの割合が(A+B)に対し $3\sim 15\text{wt}\%$ であるとしたのは、平均粒径については $2\mu\text{m}$ 未満では、離型性の改善に対する効果が少なく、 $50\mu\text{m}$ を超えると、スクリーン印刷をする際にスクリーンにおける目詰まりを起こし易いこととなり、さらにセラミック層の表面がザラツクこととなり易いためである。好ましくは $3\sim 40\mu\text{m}$ 程度である。また $3\text{wt}\%$ 未満であれば、充分離型性の効果を発現することができなく、 $15\text{wt}\%$ を超えると、離型性にはよいものの、セラミック層がポーラスとなり易く、水やシーラントが浸透し易く、耐酸性が悪くなるためである。

【0018】さらにまた、前記着色用無機顔料A重量部中、粒径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であるものの割合が(A+B)に対し $5\sim 25\text{wt}\%$ であるものとしたのは、 $0.1\mu\text{m}$ 未満であれば、微細すぎ安価に入手することが困難であり、 $1.5\mu\text{m}$ を超えると効率よく目的とする色調とするには、大きすぎることとなり、 $5\text{wt}\%$ 未満であれば、少ないため目的とする色調を充分発現せしめることが困難であり、 $25\text{wt}\%$ を超えると、色調を発現せしめるには充分であるものの、それ以上は不必要である。いずれにしても、前記粒径が $2\sim 50\mu\text{m}$ の粒径とその量ならびに粒径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ の粒径とその量が適宜バランスよく調和せしめることが重要であり、上述した各範囲内とし満たすことが必要である。

【0019】さらにまた、前記低融点ガラスフリットとしては、熔融温度が例えば約 $530\sim 650^\circ\text{C}$ 程度で、熱膨張係数が例えば $45\times 10^{-7}\sim 75\times 10^{-7}$ 程度であるものが好ましく、この範囲にあるものを適宜選択して用いるものである。

【0020】さらに、前記板ガラスとしては、無機ガラスであり、ことに形状等に特に限定されるものではなく各種形状に、また大きさあるいは複合構成のもの、例えば曲げ、とくに深曲げあるいは複雑曲げ等の板ガラスとしてはもちろん、各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合せガラスとしても適用できることは言うまでもない。

【0021】

【作用】前述したとおり、本発明によれば、1種以上の無機顔料または該1種以上の無機顔料と1種以上のフィラーを含有する着色用無機顔料を、該着色用無機顔料と低融点ガラスフリットに対し特定した割合で含有させ、しかも該着色用無機顔料のうち2種類の異なる特定した粒径のものをそれぞれ特定した範囲に混合せしめて成るようなセラミックカラーペーストをガラス板に成膜、焼き付けることでセラミックカラー組成物を得るようにしたことにより、離型性を格段に向上でき、例えば深曲げあるいは複雑曲げ等特異なプレス成型においてもプレス面にセラミックカラー組成物を付着するようなこともな

く離型性が良好であって、曲率への悪影響を防止できて高精度で安定させることができ、ガラスの破損の防止等を達成でき作業性を向上し、また膜層が均質均一で、例えば車内側における紫外線による接着力等の劣化防止あるいは各種部品等の隠蔽が確実であり、ならびに任意に所期の色調を容易に得れ、さらに耐熱性、耐酸性であり、表面も滑らかで美観の向上をもたらし、さらには生産性および歩留り等の向上をもたらすものである、有用な車輛窓ガラス用セラミックカラー組成物及びそれを用いた車輛窓ガラスの製法を容易に得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1

表1に示すような、低融点ガラスフリット(PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系)75wt%、黒色顔料a(CuO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、平均粒径約 $0.52\mu\text{m}$ 、なお $2\mu\text{m}$ 以上約 $3\text{wt}\%$ )、黒色顔料b(CuO系、平均粒径約 $5.1\mu\text{m}$ 、なお $2\sim 50\mu\text{m}$ 約80wt%)の配合比となるように計量し、次に該低融点ガラスフリットと黒色顔料aとbの合計が80wt%に対し、エチルセルロース約 $3\text{wt}\%$ 、アクリル樹脂約 $4\text{wt}\%$ 等の有機高分子樹脂、パインオイル約93wt%からなるペーストオイルを20wt%添加し、粗混練し、3本ロールミルによる混合で均質分散をした後、約250～350P程度の所望の粘度に、 $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール等の溶剤により希釈調製し、セラミックカラーペーストを得た。

【0024】次いで、大きさ約 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 、厚さ約 $3.5\text{mm}$ のクリア・フロートガラス板の表面に、スクリーン印刷を行い約 $110^\circ\text{C}$ で約10分間程度乾燥後、約 $650\sim 710^\circ\text{C}$ 程度の温度に加熱した炉に投入し、約3分間後焼き付けと同時にプレス型を約 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度の圧力で約30秒間押し付け、ガラス板表面に膜厚約 $20\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0025】得られた該セラミックカラー組成物は、欠陥がなく表面状態が良好であって黒色であり、表1に示すように、その組成も表1の配合比にほぼあるとともに、前記押し付け型開き後の型面へのセラミックカラー組成物の付着を、全く付着しないものが○、付着したものが×とした評価で○であった。

【0026】一方耐酸性については、約 $0.1\text{N}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中に室温約24時間浸け、肉眼にて表面状態の変質を確かめ、変質が全くないもの○、明らかに変色しているもの×とした評価で、表1に示すように○であった。

【0027】所期の優れた車輛窓ガラス用セラミックカラー組成物であった。

実施例2

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、実施例1の黒色顔料bを黒色顔料c(CuO系、平均粒径約3.

0  $\mu\text{m}$ 、なお2~50  $\mu\text{m}$ (約68wt%)に変更した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、同様の約20  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0028】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1と同様な評価結果を示すものであり、所期の優れた車両窓ガラス用セラミックカラー組成物であった。

#### 【0029】実施例3

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、実施例1の低融点ガラスフリットと黒色顔料aと黒色顔料bの配合比を変更した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、同様の約21  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0030】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1と同様な評価結果を示すものであり、所期の優れた車両窓ガラス用セラミックカラー組成物であった。

#### 【0031】実施例4

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、実施例1の低融点ガラスフリットの一部を白色顔料d ( $\text{TiO}_2$ 系、平均粒径約0.3  $\mu\text{m}$ 、なお2  $\mu\text{m}$ 以上約1.5wt%)に変更した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、灰色色ではあるものの同様の約25  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0032】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1と同様な評価結果を示すものであり、所期の優れた車両窓ガラス用セラミックカラー組成物であった。

#### 【0033】実施例5

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、実施例1の黒色顔料aの一部をフィラーである $\text{Al}_2\text{O}_3$ に変更した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、実施例1と同様の約20  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0034】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1と同様な評価結果を示すものであり、所期の優れた車両窓ガラス用セラミックカラー組成物であった。

#### 【0035】実施例6

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、実施

例1の黒色顔料aの一部をフィラーである $\text{ZrO}_2$ に変更した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、実施例1と同様の約21  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0036】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1と同様な評価結果を示すものであり、所期の優れた車両窓ガラス用セラミックカラー組成物であった。

#### 【0037】比較例1

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、実施例1の低融点ガラスフリットと黒色顔料aのみを用いた場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、実施例1と同様の約20  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0038】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1とは異なる評価結果を示すものであり、ことに離型性が劣り、所期の車両窓ガラス用セラミックカラー組成物と言えるものではなかった。

#### 【0039】比較例2

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、比較例1の低融点ガラスフリットと黒色顔料aの配合比を変更した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、実施例1と同様の約20  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0040】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1とは異なる評価結果を示すものであり、ことに離型性が劣り、所期の車両窓ガラス用セラミックカラー組成物と言えるものではなかった。

#### 【0041】比較例3

実施例1と同様なガラス板に、表1に示すように、比較例1の低融点ガラスフリットと黒色顔料aの配合比を変更し、さらにフィラーである $\text{Al}_2\text{O}_3$ を一部添加した場合であって、実施例1と同様にしたセラミックカラーペーストを用い、かつ同様な成膜で、実施例1と同様の約21  $\mu\text{m}$ 程度のセラミックカラー組成物層を得た。

【0042】得られた該セラミックカラー組成物は、表1に示すように、実施例1とは異なる評価結果を示すものであり、ことに離型性が劣り、所期の車両窓ガラス用セラミックカラー組成物と言えるものではなかった。

#### 【0043】

#### 【表1】

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
配 合 比 (重量%)	低融点ガラスフリット $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系	75	75	85	67	75	75	85	75	75
	黒色顔料a $CuO-Cr_2O_3$ 系	15	15	10	15	10	10	15	25	20
	黒色顔料b $CuO$ 系	10	---	5	10	10	10	---	---	---
	黒色顔料c $CuO$ 系	---	10	---	---	---	---	---	---	---
	白色顔料d $TiO_2$	---	---	---	8	---	---	---	---	---
	フィラー (材質)	---	---	---	---	5 (アル ミナ)	5 (ジル コン)	---	---	5 (アル ミナ)
特 性	色調	黒色	黒色	黒色	グレイ	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色
	離型性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

## 【0044】

【発明の効果】以上前述したように、本発明によれば、ことに離型性が格段に優れるものことができ、深曲げ等のプレス成型においても充分確実で安定して作業性および歩留りを向上することができ、しかも高品位でかつ任意の

色調を自在に容易に得られ、車輛等、種々の分野に広く採用できる有用な車輛窓ガラス用セラミックカラー組成物及びそれを用いた車輛窓ガラスの製法を提供できるものである。